

〈技術解説〉

亞鉛鍍金皮膜의 腐蝕*

李 鍾 南**

亞鉛鍍金皮膜은 空氣속, 물속 또는 溶液中에서 耐蝕性 (corrosion resistance)이 優秀하기 때문에 이런 環境에서 使用하는 鐵鋼의 防蝕을 目的으로 널리 利用되고 있다.

亞鉛鍍金皮膜이 優秀한 耐蝕性을 나타내는 것은 優秀한 皮膜의 形成으로 外界와의 遮斷(obstruction), 그리고 局部電池를 構成하여 陰極防蝕(cathodic protection)을 하기 때문이다.

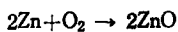
이와같이 二段階의 防蝕이기 때문에 耐蝕성이 確實하며 缺陷 작은 缺陷이 있다 하더라도 그 영향이 크게 나타나지 않는 利點이 있다.

1. 大氣中에서의 부식

大氣中의 耐蝕은 陰極防蝕도 關係가 있지만 大部分 空氣曝露(Air exposure) 狀態로 經過하므로 表面에 形成되는 皮膜의 遮斷效果가 主役이 된다.

1-1 酸化皮膜의 性質

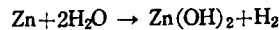
亞鉛浴에서 取出한 鍍金皮膜은 420°C 以上の 高溫이기 때문에 그 表面은 다음식과 같이 酸化되어 約 200Å 以下の 保護性酸化皮膜(protective Oxide Film)이 생긴다.



이 산화피막의 보호성 여부를 시험하기 위하여 試驗삼아 水中에 浸漬했을 境遇 鍍金한 그대로의 것은 容易하게 물을 白濁(white suspension)하지 않는다. 그런데 이것을 酸에 浸透시켜 皮膜을 除去한 것은 곧 용이하게 白濁하기 때문에 산화피막의 被覆效果가 없음은 明白하다.

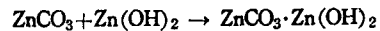
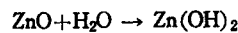
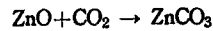
白濁은 다음식과 같이 亞鉛이 물과 化合해서 白色코

로이드性的 水酸化物 (zinc hydroxide)로 되기 때문이다.

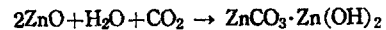


산화피막의 生成속도는 온도가 높을수록 빠르지만 常溫에서도 시일이 지나면 進行한다.

이 경우에는 공기중의 습기(보통 60~90%)와 탄산가스(공기중에 3~4/10,000 함유되어 있음)가 作用해서 化合되므로 다음식과 같이 푸른기(靑味)를 띤 鹽基性炭酸亞鉛(basic zinc carbonate)의 皮膜이 되기 쉽다. 이 皮膜도 耐蝕성이 있다.



이것을 한 式으로 정리하면 다음과 같다.



鍍金浴의 溫度가 낮을 때는 도금면이 황색, 청색 그 외 各가지색이 나타나는 수가 있다.

산화아연(ZnO)은 약 300°C 이상에서는 黃色이고 그 以下에서는 白色이기 때문에 黃色 또는 靑色은 酸化皮膜의 干涉色이다.

干涉色(interference colour)이 생길때의 皮膜은 400~3000Å의 두께⁽¹⁾라고 알려져 있다.

이 程度까지 皮막이 두꺼워지면 應力의 증가때문에 皮막이 금이 가게 되어 오히려 耐蝕성이 나빠진다.

저온일 때는 고온일 때보다 아연이 흘러 떨어지는 交代頻度가 적고 酸化를 받는 시간이 어느정도 길어지므로 干涉色이 생기기 쉽다고 생각된다.

도금층에 아연층이 없고 합금층이 表面에 나타나는 경우라도 皮막은 생긴다.

도금후에 재가열했을 때의 皮막은 灰黃色으로서 明確히 산화철을 함유하고 있으므로 합금층의 皮막은 산화철과 산화아연이 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 와 같은 化合物이 되어

* 국립공업시험원 표면처리 기술세미나 특집

** 한국금속표면공학회장 고대금속과 교수

있는 것으로 생각된다. 합금층에 생기는 피막도 얇을 때에는 아연층의 피막에 거의 손색없는 耐蝕性이 있다. 물론 再加熱해서 생긴 균열이 많은 스텔은 효과가 없다.

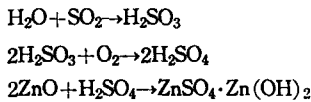
I-2 耐 候 性

室内(indoor atmosphere)와 같은 건조한 곳에 사용했을 때는 鹽基性炭酸亞鉛의 皮膜이 서서히 생겨서 처음과 같은 광택은 다소 둔화되지만 계속 침식당하지 않고 오랜 세월 사용해도 잘 견디어 낸다. 실내라도 취사장 세탁하는 장소, 세면장, 변소, 목욕탕 또는 창고 등에서는 물방울 때문에 수산화피막이 빠르게 생겨 침식되기 쉽다.

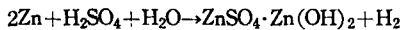
屋外(outdoor atmosphere)에서는 오랜 시일이 지나서 동안 점점 침식되어 합금층이 나타나고 드디어 鋼面이 드러나서 갈색의 녹이 슬게 된다.

이런 경우, 장소에 따라 공기의 組成이 달라져 공장 지대에서는 아황산(sulphurous acid)개스가 함유되어 있어서 腐蝕이 빠르다.

이것은 다음 式과 같이 도금면에 맺힌 물방울에 아황산개스가 녹아서 다시 산화하여 침식성이 강한 황산이 생기기 때문이다.



또는



해안지대에서는 염분(salt)이 함유된 바람이 불어서 도금면에 붙어 있는 수분의 전기전도를 증가시키게 되어 그렇지 않은 농촌지대보다도 부식이 빠르다. 그리고 비가 오는 회수가 많은 지대는 피막이 파괴되어 흐르기 쉽기 때문에 사막의 건조지대보다 빠르게 부식된다.

R. M. Burns & W. W. Bradley⁽²⁾에 의하면 102/ft² (305g/m²), 1.7mil (0.043mm)의 鍍金板의 수명(life)은 表 1-1 과 같다.

薄板의 附着量은 表裏兩面の 附着을 한쪽면의 面積當으로 求한 것이다.

美國材料檢査協會(A. S. T. M)의 長期曝露試驗의 結果에 의하면 亞鉛鍍金板의 壽命은 附着 1.25oz/ft² (380g/m²)의 경우에 重工業地帶가 4.3~6.1, 一般市外地帶 29.0, 大西洋海岸 15.2年으로 板에 구멍이 생기기 시작하기 까지의 年數는 重工業地帶에서 13.5~15.5年이다. 市外地帶에서는 32年, 經過해도 구멍이 생기지

Table 1. 지대별 아연도금의 수명년수

농 촌	연대해안	해 안	교 의	도 시	공장지
23	20	15	12	10	7

않는다.

野外曝露에서는 亞鉛層의 純度가 壽命에 거의 영향을 주지 않는다. 그리고 亞鉛層이나 合金層에서 一定한 두께에 對한 壽命은 거의 일정하다고 보아 鍍金의 壽命은 全 鍍金層의 두께에 比例한다고 생각하고 있다

Fig 1은 Hudson⁽³⁾이 英國에서 研究한 結果이다. 그러나 仔細히 생각해 보면 亞鉛層보다 合金層쪽이 電位가 높아서 (Zn은 -0.77V, 合金層은 -0.59~-0.65V) 溶解速度가 느리며 合金層에서는 鐵分이 많은 組織쪽이 壽命이 길다. 附着量에 比例해서 壽命이 定해 진다고 보는 것은 正確히 보는 方法은 아니지만 눈대중을 하는 데에는 便利하다.

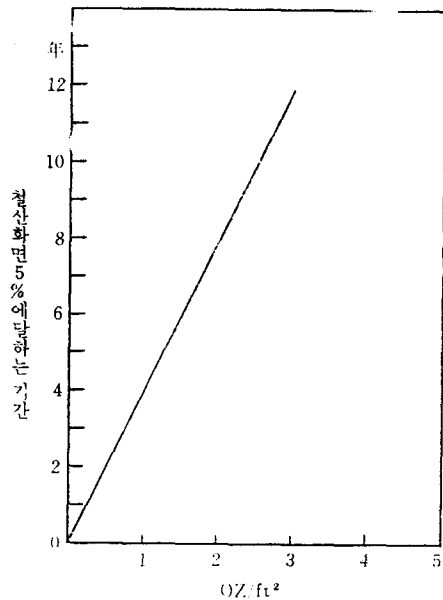


Fig. 1 薄板鍍金の 附着量과 壽命의 關係

空中之서 亞鉛鍍金의 壽命은 水中보다 훨씬 길다. 鋼管에 比해서 薄板의 鍍金層이 얇아도 되는 것은 主로 空氣中에서 使用하는 用途를 갖고 있기 때문이다.

P. T. Gilbert⁽⁴⁾에 依하면 녹슬기 始作한 때의 鍍金의 殘存量은 10% 以下이다.

亞鉛의 腐蝕速度는 처음의 2-3日間의 氣候狀況에 따라 影響이 크게 미친다고 한다.

I-3. White Rust

大氣中에서도 濕度(humidity)가 높으면 오랜 세월이 지나면 侵蝕된다. 그래서 氣溫의 變化로 鍍金面에 이슬이 맺히면 數時間이 지나기도 前에 白色의 斑點이 생긴다. 이와같이 急速히 생긴 white rust는 단지 Zn(OH)₂가 乾燥한 狀態에 不過하지만 長期間에 걸쳐서 생긴것은 이 Zn(OH)₂에 CO₂ 가스가 反應해서 鹽基性 炭酸亞鉛(basic zine carbonate)이 되어 있다.

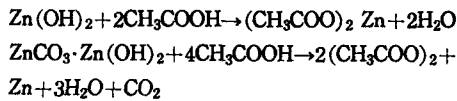
F. R. Morral⁽¹⁾는 X線廻折에 依한 研究에서 2ZnCO₃·3Zn(OH)₂의 組成이라고 했다.

薄板을 포개어 쌓아(stacking) 놓으면 이슬이 맺히기 쉬우며 맺힌 이슬은 乾燥가 늦어지고 또 酸化皮膜이 없어서 white rust가 생기기 쉽다.

그래서 近年 薄板의 鍍金에 對해서는 이것을 防止하기 爲해서 크롬酸處理를 해서 工場밖으로 出荷하고 있다.

鋼管의 鍍金皮膜도 積置場에 颱風때 鹽風이 스며들어 1~2日 中에 white rust가 번져서 보기 흉한 녹이 많이 發生한 일이 있다.

薄板의 全面에 가볍게 생긴 white rust는 稀釋한 醋酸(acetic acid) 水溶液中에 담으면 다음式的 反應으로 容易하게 溶失되어 新品과 다름없는 外觀이 될 수 있다.



鋼管의 鍍金이 깊이 侵蝕되어 녹이 생겼을 때에 全部 white rust를 除去하려면 white rust가 稀薄한 部分에서는 酸때문에 鍍金面이 侵蝕되므로 깊이 녹는 部分에는 稀醋酸 걸레로 強하게 문지르는 것이 좋다. 勿論 그렇게한 後에는 물로 씻어내고 乾燥해 두도록 한다.

그리고 Heing Bablik⁽²⁾는 NaOH와 石灰粉을 잘개어 반죽을 만들어서 이것을 칠한 솔로 문지르는 方法(brushing)과 (NH₄)₂CO₃와 酒石(酸性酒石酸가리)과의 水溶液을 塗布한 後 石灰를 뿌린 海綿으로서 摩擦하는 方法(rubbing)을 記述하고 있다.

2. 水中에서의 腐蝕

亞鉛鍍金은 亞鉛이 徐徐히 물에 녹으므로(soluble) 長時日이 經過하면 消失된다.

내린지 얼마안된 빗물은 純水에 가깝지만 수도물,

우물물, 下水, 海水 등은 아무래도 鹽類를 含有하고 있다.

또 일부러 鹽類를 섞은 溶液도 있다.

물은 이들 含有成分의 種類와 그 量에 따라 또는 溫度에 따라 鍍金의 溶失速度에 差異를 생기게 한다.

또한 靜止狀態나 流動狀態이냐에 따라서도 영향이 미친다. 鍍金自體의 性質에 對해서도 수명이 틀리므로 水中에서의 부식은 大氣中보다도 複雜하고 빠르다.

2-1 水酸化皮膜

亞鉛은 陽性(positive)의 강한 금속이며 活性이다. 그것은 Table. 2의 水素極을 標準으로한 電位(electrode potential), 즉 이온화 서열로 보아도 알 수 있다.

피막이 형성되지 않은 아연을 水中에 넣으면 금속아연이 그 전자(electron)를 放出해서 2價의 陽이온(cation)이 되어 水中으로 옮겨간다. 남은 아연면은 방출한 2 전자가 있어서 負로 帶電하고 이와 접촉하고 있는 물의 界面에서는 正으로 帶電하므로 그 사이에 -0.76V의 電位差가 생긴다(甘汞을 표준으로 한 경우엔 -1.005V).

이와같이 電位差가 생기면 양면은 서로 만나게 되어 그 이상 아연이 용해되지 않게 되어 平衡狀態에 達한다. 그 상태는 Fig. 2와 같으며 이런 상태를 도달했을 때라도 아연의 溶存量은 定量할 수 없을 정도의 微量이다.

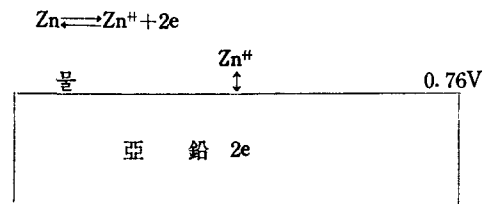


Fig. 2 電位差의 發生

그런데 아연은 單一相의 固體이지만 엄밀하게는 不均質, 不均等이다.

粒界, 突起, 變形部 등은 그 附近보다도 이온화 傾向(ionization)이 크며 다른 이온화 傾向이 틀리는 部分과의 사이에 局部電池(local cell)가 형성되어 용해가 계속된다.

이렇게 되면 불순물이 많은 部分과 적은 部分에서는 Fig. 3과 같은 局部電池를 構成해서 不純部가 侵蝕되기 쉽게 되어 孔蝕(pitting) 되는 대신 純粹部가 陰極防蝕(cathodic protection) 된다.

不純部の 亞鉛이 녹아서 界面의 물이 正(anode)으로 帶電하여 純粹部の 물은 亞鉛片中을 흘러서 오는 電子

Table 2. 水素量 基準으로 한 單極電位(V)

電 極	電 位 差	電 極	電 位 差	電 極	電 位 差
Li Li ⁺	-3.01	Cd Cd [#]	-0.40	Cu Cu ⁺	0.52
Rb Rb ⁺	-2.98	Tl Tl ⁺	-0.34	2Hg Hg ₂ [#]	0.80
K K ⁺	-2.92	Co Co [#]	-0.28	Ag Ag ⁺	0.80
Ba Ba ⁺	-2.92	Ni Ni [#]	-0.23	Hg Hg [#]	0.86
Sr Sr [#]	-2.89	Sn Sn [#]	-0.14	Au Au [#]	1.40
Ca Ca ⁺	-2.84	Pb Pb [#]	-0.13	Au Au ⁺	1.70
Na Na ⁺	-2.71	Sn Sn ^{'''}	-0.05	$\frac{1}{2}I_2(固) I^-$	-0.54
Mg Mg [#]	-2.38	Fe Fe ^{''}	-0.04	S(固) S ⁼	-0.51
Al Al [#]	-1.28	$\frac{1}{2}H_2 H^+$	0	$\frac{1}{2}O_2(氣) OH^-$	0.40
Mn Mn [#]	-1.05	Sb Sb [#]	0.2	$\frac{1}{2}Br_2(液) Br^-$	1.07
Zn Zn [#]	-0.76	Bi Bi [#]	0.2	$\frac{1}{2}Cl_2(氣) Cl^-$	1.36
Cr Cr [#]	-0.56	As As [#]	0.3	$\frac{1}{2}F_2(氣) F^-$	2.85
Fe Fe [#]	-0.43	Cu Cu ⁺	0.34		

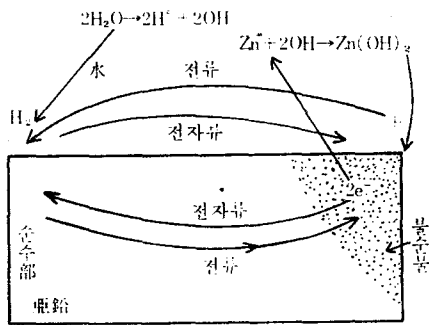


Fig. 3 亞鉛片의 局部電池의 構成

로서 負로 帶電(cathode)하므로 전기는 이와 反對方向으로 흐른다.

아연을 상대하고 있는 물은 항상 근소한 량만 電離하여 1l 중에 $1 \times 10^{-7}g$ 의 水素이온과 同量의 수산이온으로 되어 있으므로



이 H⁺는 負極面으로 끌려 전자를 얻게 되어 H₂ 캐스가 되고 OH⁻는 正極面으로 끌려가서 Zn[#]와 化合하여 Zn(OH)₂가 된다. 이것은 용해도(solubility)가 0.002

~0.0004g/100g H₂O로서 극히 적기 때문에 그 이상이 되면 折出되어 正極面에 침전하기 시작하여 점차 正極面에서부터 負極面으로 퍼진다.

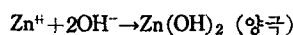
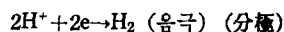
또 Zn(OH)₂의 입자는 그 自體正電荷를 띠고 있기 때문에 粒子 相互間에 反發力이 있어 水中에 확산되어 양성 콜로이드(positive colloid) 용액을 만들어 물을 白濁시킨다.

도금층은 純 亞鉛片보다 더욱 不均一하며 局部電池의 數가 많아서 아연의 용해가 계속되기 쉽다.

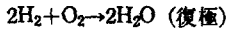
콜로이드용액 중의 Zn(OH)₂는 때가되면 상호 접촉되어 응집하고 침전(precipitate)하게 된다. 마침내 被覆된 구역이 넓게 퍼지며 또 被覆된 층도 두꺼워진다. 이것이 수산화피막(hydroxide film)이다. 처음에는 結合水가 많은 分散되기 쉬운 졸(sol)이지만 시간이 경과되는 데 따라 물을 分離해서 水分이 적은 凝膠體의 겔(gelation)로 변질된다.

그리하여 피막은 점점 틈이 막혀서 Zn[#]은 통과 못하게 되고 局部電池를 소멸시켜 도금면을 보호하는 효과를 나타내게 된다. 이것은 陰極防蝕과는 別個로서 표면전체에 防蝕塗料를 칠한것과 똑같은 被覆效果(obstractive effect)이다.

피막형성 반응은 다음과 같은 아연 용해반응으로서



음극에 수소가 발생하면 역방향의 起電力이 일어나서 分極(polarization)되어 지금까지와 같은 陽극면의 아연의 용해가 계속되지 않으나 水中에는 산소가 溶存해서 이것이 水素와 酸化하여 물로 만들기 때문에 수소는 소멸하여 復極(depolarization)되기 때문에 通常적으로 아연의 용해가 계속된다.



일단 형성된 피막이 영구히 保存되는 것은 아니다. 수소 이온농도(hydrogen-ion concentration)에 따라 安定度가 다르며 pH 9~12보다도 멀어지면 용해된다.

또 Cl⁻가 있으면 파괴되는 경향이 있다.

水산화피막은 물에 부딪히면 기계적으로 벗겨지며 流水를 通하고만 있어도 부분적으로 파괴되고 더우기 硬한 異物이 부딪히면 상재가 난다.

水中에서 꺼내어 말리게 되면 미세한 균열이 생긴다. 酸이나 알칼리에 용해되는 경우와는 별도로 부분적으로 손상한 경우는 그의 국부적인 아연의 용해가 再開되지만 그 동안에 Zn(OH)₂가 생겨서 損傷部의 흙은 물허어 補修(reform)된다. 실제로는 이 損傷과 補修가 交互로 일어나면서 서서히 용해되어 가는 것이다.

일반적으로 피막이 손상되면 低電位로 補修되어 高電位(貴한 質로) 移行한다.

純亞鉛과 亞鉛鍍金片을 一週間 水浸해서 電位の 變化와 亞鉛의 溶失量을 測定한 結果 Table. 3와 같은 값을 얻었다.

이 Table에서 알 수 있는 바와같이 純度가 높은 亞

Table 3 水中浸漬經過와 電位(V) 및 亞鉛溶失速度(mg/5700mm²/24hr)

水浸期間	純亞鉛片		亞鉛鍍金	
	電位(V)	亞鉛溶失量	電位(V)	亞鉛溶失量
直後	-0.725	—	-0.720	—
1日後	-0.702	1.94	-0.635	1.70
7日後	-0.742	0.28	-0.695	0.69
48日後	-0.650	—	-0.650	—

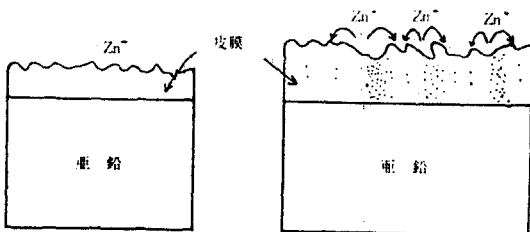


Fig. 4 電位와 亞鉛의 溶失速度가 合致하지 않는 理由

鉛片에 비하여 도금片쪽이 皮膜을 볼 수 있었고 高電位인데에도 불구하고 溶出이 많았다.

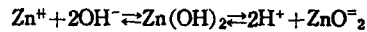
이것은 一見, 모순인 것 같이 느껴지나 Fig. 4와 같이 說明하고 있다.

鍍金皮膜의 溶解가 高電位인데도 많은 것은 皮膜이 두터워도 組織이 거칠어서(rough) 많은 局部電池를 形成하여 弱點部의 溶解가 促進되기 때문이라고 생각된다. 그리고 이때 直後보다도 後에 溶解가 鈍化되는 것은 皮膜이 漸次로 補修되는 結果로서 局部缺陷面(local blemish)보다 健全部面의 쪽이 훨씬 넓은 面積을 占하기 때문이다.

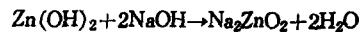
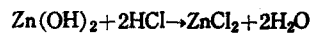
이에 對해서 純亞鉛에서는 皮膜이 極히 얇으나 국부 결함이 거의 없는 상태에서 전면을 균등하게 被覆하고 있다.

電位를 나타내는 용해 아연량은 定量할 수 없을 정도의 미량으로서 충분하기 때문에 얇은 皮막으로부터 미량으로 새어나오는 Zn²⁺로서 低電位를 유지할 수 있게 된다.

Zn(OH)₂의 용해도는 1.9×10⁻⁴g/100g H₂O(29°C)로서 극히 적으나 용해되어 있는 것은 다음과 같이 電離해서 平衡을 이루고 있다.



즉 兩性(amphoteric character)으로서 水素 ion이나 水酸 ion이 생기기 때문에 산이나 알칼리와의 反應해서 용해된다. 예를 들면 HCl 및 NaOH에서는 다음과 같이 ZnCl₂ 및 아연산소다를 생성하지만 生成物이 다같이 可溶性이기 때문에 溶解한다.



Cox 및 Liltkeal⁽¹⁾에 의하면 서로 다른 pH의 液中에서의 皮膜의 溶解速度는 Fig. 5와 같다.

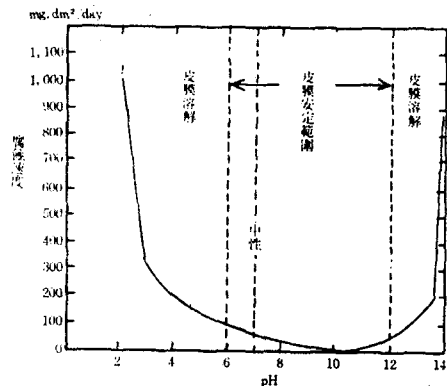


Fig. 5 pH에 따른 皮膜의 溶解速度

pH 6~12의 범위에서 安定되어 그렇게 용해되지 않지만 pH 3 이하와 pH 13 이상에서는 즉시 용해된다. 따라서 아연도금은 pH 4~12의 범위에 한해서 사용해야 하며 强酸性과 强알칼리性的 環境에서는 사용하지 않는다.

2-2 陰極防蝕

連續鍍金を 한 薄板에서는 도금후 절단을 하게 되어 끊기는 部分(切口)이 생기게 된다. 또한 鍍金管에서는 도금후에 나사를 내게되어 鋼面이 나타나게 된다.

鍍金층에 鍍金되지 않은 部分이나 剝離가 있게 되면 처음부터 鋼의 一部가 노출되고 完全한 鍍金이라 하더라도 도금층이 침식되어 얇아지면 여러곳에 鋼이 露出된다(non galvanized area).

아연도금은 이와같은 상태에서도 Fig. 6 과 같이 電池를 구성하고 아연의 基材 밑에 陰極의 鋼은 용해침식되지 않는다.

이로서 鋼의 녹은 防止되지만 도금의 소모가 촉진된다는 것을 잊어서는 안된다.

鐵은 -0.43V, 아연은 -0.76V이므로 양자간의 電位差는 0.33V이다. 또 合金⁽⁶⁾은 Zn 90-Fe 10 인 合金이 電位가 -0.65V, Zn 80-Fe 20 인 合金에서는 -0.59V 이라고 하기 때문에 철과의 사이의 電位差는各各 0.22V, 0.16V이다.

따라서 합금층의 쪽이 陰極防蝕效果(cathodic protective effect)가 적지만 逆으로 合金層自體의 용해 침식

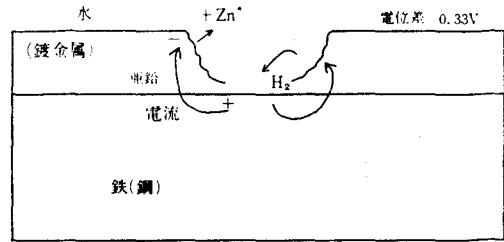


Fig. 6 亞鉛과 鐵의 電池構成에 의한 陰極防蝕

에 대한 저항이 강하다. 물론 이것은 아연에 전혀 피막이 없는 경우이다. 실제로는 아연의 용해에 따라 아연의 표면에 피막이 형성되기 때문에 陰極防蝕效果는 차츰 減衰한다.

Hans Robert는 純水中에서 電位の 變換이 14~28日 안에 일어나고 1% 食鹽水中에서는 61~82日만에 일어난다고 報告하였다⁽⁷⁾ 陰極防蝕한다고 하더라도 그렇게 멀리까지 미치는 것이아니기 때문에 亞鉛板面에서는 90% 이상의 鋼面이 露出하게 되면 쇠 녹이 생겨 갈색으로 변한다. 그리고 電解質이 많고 電氣傳導도가 큰 海水中에서라도 150mm 보다 더 멀리까지는 미치지 않는다고 한다.

2-3 各種水中에서의 腐蝕速度

금속의 부식속도는 금속의 성질, 수질 및 靜水인가 또는 流水인가에 따라 다르다. 아연의 경우는 증류수

Table. 4 試驗片的 化學的 成分(%)

材 料	T. C	G. C	Si	Mn	P	S	Cu	Zn	Sn	Pb	Fe
亞鉛鐵鋼							99.93				
眞 鍍							10.38	39.48	61	0.07	0.06
鋼 鐵	3.69	2.50	1.28	0.51	0.236	0.092	0.15				
Killed 鋼	0.09		0.14	0.33	0.040	0.019	0.12				

※ 亞鉛의 附着量 530g/m²

Table. 5 用水의 性質

用 水	水 溫	pH	硬度, dH	SiO ₂ mg/l	CaO mg/l	MgO mg/l	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ⁼ mg/l	O ₂ mg/l	KMnO ₄ mg/l	流 速 mm/sec
上 水	10	6.9	2.4	23	17	5	9	13	9	2	2
井 水	—	6.8	5.3	42	30	16	30	2	4	16	3
工業用水	10	7.2	2.8	25	19	7	11	10	8	5	3
處理下水	10	7.0	16.2	18	57	75	645	98	3	26	308
海 水	—	7.0	319.8	9	495	1,696	16	2,204	0	—	300

속에서는 오히려 부식이 빠르다. 日本銅管會社の 大久保와 石津氏等の 研究結果를 引用 紹考하여 參考키로 한다. 試驗片⁽⁸⁾은 비커內에 浸漬하는 경우 20×1.1~7×40mm의 長方形, 流水(running water) 浸漬의 경우 두께 1.1~4.5mm, 지름 56mm의 丸形으로 板에서 끊어 내어 만들었고 그 組成은 Table. 4와 같고 浸漬한 물의 性質은 Table. 5와 같다.

비커內의 靜止水(static water) 中에 浸漬한 경우의 10個月間의 腐蝕量에 依하여 mg/dm²/day의 腐蝕量을 算出한 것과 mm/year를 求한 結果는 各各 Table. 6 및 7과 같다.

Table. 6 靜水中每日의 腐蝕量(mdd)

材 料	上 水	井 水	工業用水	處理下水	海 水
亞鉛鍍金	0.5	0.6	0.7	0.8	1.1
銅	0.3	0.6	0.8	0.9	12.8
眞 鍍	0.9	1.6	2.6	1.7	3.2
鑄 鐵	15.7	13.8	16.5	10.3	16.0
killed 鋼	15.7	16.6	16.7	14.6	14.5

Table. 7 靜水中每年의 腐蝕두께(mm/year)

材 料	上 水	井 水	工業用水	處理下水	海 水
亞鉛鍍金	0.002	0.003	0.003	0.004	0.006
銅	0.001	0.002	0.003	0.004	0.052
眞 鍍	0.004	0.007	0.011	0.007	0.014
鑄 鐵	0.079	0.069	0.083	0.051	0.080
killed 鋼	0.072	0.076	0.077	0.067	0.067

위와 똑같이 流水中의 浸漬結果를 求한 것은 Table. 8 및 9와 같으며 이것은 9個月間의 浸漬를 근거로 하여 얻은 것이다.

이들에 依하면 亞鉛鍍金은 銅 黃銅등과 月程度의 耐蝕性이 있고 海水(sea water) 中에서 그것보다도 오히려 優秀하고 價格이 싸기 때문에 極히 有利하다.

鋼과 比較하면 亞鉛鍍金은 靜水中에서 上水(top

Table. 8 流水中每日의 腐蝕量(mdd)

材 料	上 水	井 水	工業用水	處理下水	海 水
亞鉛鍍金	6.4	5.1	5.4	5.9	10.4
銅	4.1	0.3	2.1	1.5	10.4
眞 鍍	5.7	1.0	5.5	5.9	16.5
鑄 鐵	25.4	8.6	25.6	7.5	27.9
killed 鋼	25.6	9.8	25.2	12.7	29.1

Table. 9 流水中每年의 腐蝕두께(mm/year)

材 料	上 水	井 水	工業用水	處理下水	海 水
亞鉛鍍金	0.033	0.026	0.027	0.030	0.053
銅	0.017	0.001	0.009	0.006	0.043
眞 鍍	0.025	0.004	0.024	0.025	0.071
鑄 鐵	0.127	0.043	0.128	0.037	0.139
killed 鋼	0.118	0.045	0.116	0.058	0.134

water)일 때 鋼의 30배, 海水일 때 鋼의 13배의 耐蝕性이 있다. 流水(running water) 中에서는 靜水中에서 보다 腐蝕하기 쉬우나 그래도 上水일 때 鋼의 4배 海水일 때 鋼의 3배의 耐蝕性이 있다. 用水間의 比較에서는 亞鉛鍍金의 경우 靜水中에서는 恒常 大差가 없으나 流水中에서는 海水일 때 特히 腐蝕이 빠르다. 또 亞鉛鍍金은 靜水中에서 보다도 流水中의 腐蝕速度가 10배만 큼 빨라진다. 이에 對해서 鋼에서는 2倍以下로서 流速의 영향이 亞鉛鍍金만큼 크지 않다. 流水中의 亞鉛鍍金은 皮膜에 局部的 缺陷을 일으키기 쉽고 靜水中보다도 補修가 다소 困難한 것 같다. 이는 Zn(OH)₂가 懸濁狀態(suspended)로 되어 다른곳으로 운반되어 없어지기 쉽기 때문이다.

2-4 물의 白濁

亞鉛 또는 亞鉛鍍金層이 酸化皮膜으로서 덮여 있지 않을 때에는 이것을 水浸하게 되면 半日 또는 1日 경과하면 물이 白濁(white suspension)된다. 이는 白色의 Zn(OH)₂가 生成하여 Colloidal particle로 되어 水中에서 反發分散하기 때문이다. 이 中 表面에 Zn(OH)₂의 皮膜生成되면 白濁은 점점 멈추워져서 普通 1週間~1個月間도 계속하게 되면 完全히 無色透明하게 된다. 酸化皮膜의 有無·多少는 白濁의 難易에 關係가 있다. 勝山 및 竹下氏等은 作業床위에서의 air cooling time의 差에 依해서 酸化皮膜의 形成이 달라지고 白濁期間에 差가 있을 것으로 보고 實驗을 하였다⁽⁹⁾. 그 結果를 Table 10에 나타내었다. 여기에서 보는 바와같이 作業床에서의 水冷待期時間이 길어지면 빨리 白濁이 停止한다 이 水冷待期時間과 거의 透明하게 되어 飲料用으로 足할 정도로 될 때까지 要하는 日數는 0 sec가 22.5日, 3sec가 18日 5sec가 15.5日, 10sec가 15.5日, 15sec가 10日, 20sec가 5日로서 平均 2週間의 經過로서 白濁이 停止된다. 그러나 嚴密하게 完全透明하게 되기까지에는 14~36日 要하며 平均 25日 걸렸다.

短管을 鍍金한 경우 水浸日順에 따른 水中에 녹은 Zn(OH)₂의 量을 ppm으로 表示하면 Table 11과 같다.

水 浸 日 順	水酸化亞鉛의 含有量(ppm)						0sec	3sec	5sec	10sec	15sec	20sec
	0sec	3sec	5sec	10sec	15sec	20sec						
33	4	4					"	"				
34	4	4					概	概				
35	4	4					"	"				
36	2	2					完	完				
37	4	2					"	"				
計	200	167	125	123	115	70						

Table. 12 酸化膜의 存否와 水酸化亞鉛含有量 및 白濁

日 順	그 대 로	豫備酸浸	日 順	그 대 로	豫備酸浸	日 順	그 대 로	豫備酸浸
1	0 白	32 白	6	7 微	16 白	11	3 概	9 白
2	6 "	32 "	7	6 概	22 "	12	8 微	18 "
3	0 微	18 "	8	4 "	13 "	13	8 "	14 "
4	0 "	18 "	9	6 "	15 "	14	6 "	14 "
5	6 "	17 "	10	3 "	9 "	15	9 "	15 "

Table. 13. 鍍金溫度와 水酸化亞鉛含有量 및 白濁

鍍金浴의 溫度(°C)	水酸化亞鉛의 含有量(ppm)					濁 度				
	1日後	2日後	3日後	4日後	5日後	1日後	2日後	3日後	4日後	5日後
450	15	9	6	4	6	白	白	白	微	微
"	24	9	7	5	9	"	"	"	"	"
460	29	9	12	10	10	"	"	"	白	白
"	30	12	8	4	10	"	"	"	微	微
470	22	6	8	6	8	"	"	"	"	"
"	27	9	8	4	10	"	"	"	"	"
480	25	5	6	6	7	"	"	"	"	"
"	34	6	6	3	10	"	"	"	"	"

長管의 鍍金浴의 溫度(galvanized temperature)를 變化시켰을 때는 Table. 13과 같이 最初의 1日만을 보면 450°C가 20ppm, 460°C가 30ppm, 470°C가 25ppm, 480°C 30ppm 으로서 浴溫이 높을수록 Zn(OH)의 生成量이 많았다.

다시 15A(1/2 in)의 短管을 640°C에서 4 min 間 燒鈍(galvannealing)한 後 水浸해서 燒鈍하지 않은 것과 比較하였다. 水浸 1日間만의 結果에서는 Table. 14와 같으며 燒鈍에 依하여 酸化皮膜을 發達시킨 쪽이 水中의 Zn(OH)₂의 含有量이 分明히 적었으나 長管의 空冷의 例보다 白濁이 容易한 것은 皮膜에 龜裂이 생겼기 때문이다. Zn(OH)₂의 含有量과 白濁과는 어느程度 合致하지만 반드시 一致하지 않는다. 이는 Zn(OH)₂가 잘 分散되어 있든가 또는 凝集(cohesion)하여 있든가의 차

이에 起因한다. 白濁은 水量이 많으면 묽어지기 때문에 흐르고 있는 물에서는 물의 교환량이 많아지므로 흐려질 緣려가 없다.

Table 14. 水酸化亞鉛量에 미치는 燒鈍(酸化皮膜)의 效果

燒鈍하지 않은 경우(ppm)	燒鈍한 경우(ppm)
18~33 (平均 26)	16~22(平均 19)

2-5 合金의 影響

亞鉛에다 少量의 金屬을 添加하면 여기에 溶解되어 亞鉛層에 存在하게 되지만 Al를 添加했을 때에는 亞鉛層 밑에 Al-Fe 合金層이 생기게 된다. 亞鉛層中에 固體로서 存在할 때 添加元素가 亞鉛보다도 陽性的

弱한 金屬(noble metal)에서는 대개 그 性質이 加味되어 亞鉛이 녹기 어렵게 되므로 耐蝕性은 增加한다. 그러나 이와같은 添加金屬이라도 亞鉛層中에 共晶 또는 混晶이 나타날 程度로 多量을 加하면 異相間에 無數한 局部電池가 생겨서 오히려 亞鉛의 용해가 촉진된다. 예를 들면 Sn을 첨가한 것은 孔蝕한다. 그리고 ζ (zeta) 結晶이 dross로서 多量混在하는 거치른 亞鉛浴에서 얻은 亞鉛層은 좋지 않다. 狀態圖⁽¹⁰⁾에 의해 固溶限을 보면 대개 亞鉛보다 卑한 金屬에서는 Li 0.5%, K 0%, Na 0%, Co 0%, Mg 0%, Al 0%, Mn 0.01%이며 亞鉛보다 貴한 金屬에서는 Cr 0.1%, Fe 0.01%, Cd 1.8% (J. R. Brown)⁽¹¹⁹⁾, In 0%, Co 0.02% Ni 0%, Sn 0%, Sb 0%, Bi 0%, As 0%, Cu 1%, Hg 1% Ag 3%, 程度이다. 卑한 金屬을 加한 경우 대개 固溶하지 않고 異相으로 되어서 共存하지만 亞鉛의 溶解促進은 별로 현저하지 않다. 예를 들면 Al를 첨가한 鍍金層에서도 耐蝕性이 나쁘지 않다. 그러나 Cd, In, Al, Mn 등을 加해서 白濁을 防止할 때에는 그량을 固溶限度(solubility curve)를 넘지 않도록 해야 한다.

2-6 溫度의 영향

물의 온도가 높으면 亞鉛鍍金皮膜의 부식이 빠르다. 빌딩內의 溫水管으로서 亞鉛鍍金管을 使用했을 때 3個月程度에서 붉은 녹이 多量 含有된 물이 나온 例가 있다. 이러한 사례가 종종 있는 것은 電位가 逆轉하기 때문이기도 하지만 溫水에서 亞鉛鍍金皮膜이 빨리 용해되기 때문이다. G. L. Cox⁽¹⁾의 연구에 의하면 溫水에 의한 도금층의 부식은 Fig. 7 과 같이 65~80°C일 때 가장 심하다.

이것은 물의 粘性(viscosity)가 저하해서 流動性이

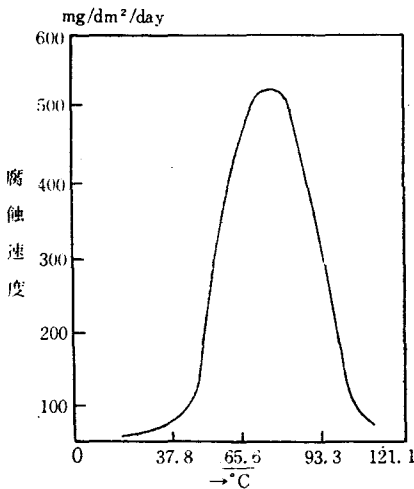


Fig. 7 水溫과 腐蝕速度

Table 15. 水溫 및 腐蝕速度 및 皮膜狀態

溫度 (°C)	腐蝕速度		皮膜의 外觀度化
	mg/dm ² /day	in/year	
20	3.9	0.00078	大端한 粘着性으로서 제라틴狀
50	13.7	0.0028	제라틴狀이기는하나 弱粘着性
55	76.2	0.015	粒狀으로서 粘着性이 弱함
65	577.0	0.12	粒狀薄片으로서 取扱이 용이함.
75	460.0	0.092	" "
95	58.7	0.012	조인 薄片으로 되어 粘着性
100	23.5	0.0047	大端한 粘着性으로서 에나멜狀

좋아지면 pH가 어느 정도 저하하는 것에도 달려 있으나 重碳酸石灰가 CO₂ gas를 분리하고



O₂와 함께 氣泡를 발생시켜 亞鉛의 용해를 도와준다는 것과 G. C Cox⁽¹⁾의 연구에 따르면 Table. 15와 같이 55~75°C에서는 水酸化皮膜이 粗雜(rough)하게 되어 表面으로부터 떨어져기 쉽게 된다는 것 등이 보다 有力한 原因이라 생각된다. G. Schikorr에 의하면 65~80°C의 水中에서는 電位가 逆轉하여 鐵쪽이 亞鉛보다 저전위로 된다. I. Laird Newell도 71°C 以上에서는 亞鉛은 鐵보다도 貴하게 되어 鐵이 腐蝕이 急速히 일어난다고 하였다⁽¹⁰⁾. 따라서 溫水用은 鍍金한 後 나사를 낸 것은 적당치 않기 때문에 도금전에 나사를 내 두든가 또는 나사를 도금후에 내 돌리면 鋼의 露出部에 對해서는 zinc paint 등에 의한 皮복을 고려해 두어야 할 것이다.

3. 地中에서의 부식

地中(soil)에서는 水分의, 量 pH, 鹽類의, 종류와 量, 그리고 空氣의 量이 다르기 때문에 土質에 따라 부식 속도에 차이가 생긴다. 水分이 많고 염류가 있으며 pH가 고저 어느쪽인가 기울고 산소가 많은 경우엔 대개 부식이 빠르다. 迷走電流도 나쁜 영향을 미친다. 水田沼地의 부근에 물이 많은 것은 말할것도 없거니와 砂地보다 粘土는 保水性이 좋아서 水分이 많으며 부식이 심한 黑土도 똑같다. 산소량은 깊은 場所에서는 적어지며 이 때문에 赤土가 靑黑色으로 환원된다. 흙이 미세하면 汗층 현저해진다. 肥料 특히 黃酸암모니움, 過磷酸石灰, 황산가리등의 化學비료를 공급하면 일시적으로는 염류가 많아진다. 海水가 침투해 오는 장소에서는 염류가 많다. pH는 토질에 따라 pH 4-9 정도까지

이르나 비가 많이 오고 알칼리가 흘러버리기 쉬운 地方에서는 대개 弱酸性이다. 석회질이 많은 흙에서는 더욱 높아지고 있다. 일반적으로 地中에서는 水中에서의 부식과 비교하면 훨씬 늦게 부식된다.

日本鋼管會社の 飯島氏⁽¹²⁾가 28年間 地中에다 埋設使用한 亞鉛鍍金한 水道管을 一部 掘出해서 調査한 바에 의하면 內面에는 亞鉛鍍金層이 56g/m²이 殘存하고 外面에는 219g/m²이나 남아 있었으며 도금층을 除去하여 母材의 表面을 관찰하였던바 鋼面은 內面에서는 多少 경미한 부식이 시작되고 있었지만 外面에서는 完全히 견제했었다. 이것으로 보아도 地中에서는 水中보다 부식이 더디고 오랜 세월 잘 견딘다는 것은 明白하다고 할 수 있다.

K.H Logan 그리고 S.P Ewing⁽¹⁾의 연구에 의하면 10년간의 시험결과에서 나타난 매일의 부식량은 Table 16 과 같았다.

Table 16. 地中の 부식속도(mg/dm²/day)

사 토	점 토	砂利質 烟 土	砂質烟土	烟 土	粘土質烟土
1.70	0.29	0.10	1.00	7.90	0.28

또 K.H Logan 그리고 M. Romanoff⁽¹⁾에 의하면 각각 다른 흙속에서는 Table.17과 같다.

Table. 17

흙 의 종 류	부 식 감 량 (mg/dm ² /day)		표면의잔존 도 금 면
	3.08 oz/ft ² 940(g/m ²) 의 아연도금	철강판	
粘土質烟膏	2.9	6.0	半分以下
charles 湖粘膏	8.1	33.5	"
烟土의 堆肥中	11.3	18.2	僅少~없음
泥炭의 흙	15.0	16.8	"
海水을 씻긴 흙	4.5	19.2	半分以上
石炭殼의 흙	11.3	77.4	僅少~없음

이들을 보면 土質에 따라 도금부식속도에 대차가 있다. 3 oz/ft²의 부착량(915g/m²)의 경우 보통 4-10년간 유지한다고 하지만 進술한 飯島氏의 事例에서는 30년간 가까이 경과해도 충분한 여유를 남기고 있는 것으로 보아 이 정도는 보통 잘 견디는 것으로 생각된다 이것을 1 mg/dm²/day (0.1g/m²/day) 정도의 부식속도에 당해된다. 그리고 Irving A. Denison 그리고 Melvin Romanoff⁽¹³⁾는 10년간 방식하는데 필요한 아연의 최저부착량은 산화성무기질 토양중에서 2 oz/ft²(610 g/m²)로 충분하지만 환원성 무기질 토양에서 3 oz/ft²(915g/m²), 환성성 유기질토양에서는 그 이상이라고 한다.

참 고 문 헌

- 1) Heing Bablick; Galvanizing (Hot dip)
- 2) R. M Burns & W. W Bradley; Protective Coatings for metals (1953)
- 3) J. C. Hudson & J. F. Stanners; J. Iron & Steel Inst 176 (1953) 381
- 4) P. T Gilbert; J. appl chem, Vol 3, No. 4 (1953)
- 5) 勝山隆善, 日本鋼管技術研究所報告, No. 971
- 6) J. R. Daesen; Galvanizing Handbook
- 7) Hans Roters & Franz Zisenste cken Arch Einsen hittenw Vol 15, No. 1 (1941)
- 8) 大久保 & 石津; 日本鋼管會社 技術報告 No. 743
- 9) 勝山 & 竹下; 同報告 No. 759
- 10) 岩瀬; 二元合金의 狀態圖
- 11) L. Laird Newell Corrosion Vol 9, No. 2 (1953)
- 12) 飯島山岸 & 河合; 日本鋼管技術研究報告 No. 699
- 13) Irving A Denisen & Melvin Romanoff; Corrosion Vol 9, No. 4 (1953)